

(30) Données relatives à la priorité:

95/03931

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ :		(11) Numéro de publication internationale: WO 96/30487
C11D 3/43, B01D 12/00, F26B 5/00, C23G 5/028	A1	(43) Date de publication internationale: 3 octobre 1996 (03.10.96)
		CONTRACTOR AL ALL DR BG BR CA CN C7 FE GE

FR

- (21) Numéro de la demande internationale:
- (22) Date de dépôt international: 19 mars 1996 (19.03.96)
- (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY

31 mars 1995 (31.03.95)

- (SOCIETE ANONYME) [BE/BE]; 33, rue du Prince Albert, B-1050 Bruxelles (BE).
- (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BARTHELEMY, Pierre [BE/BE]; 23A, rue du Fond du Village, B-1315 Pietrebais (BE). PAULUS, Mireille [BE/BE]; 7/3, avenue Stienon, B-1020 Bruxelles (BE). PUTTEMAN, Robert [BE/BE]; 17, Benoît de Donderstraat, B-9370 Lebbeke (BE).
- (74) Mandataires: JACQUES, Philippe etc.; Solvay (Société Anonyme), Dépt. de la Propriété Industrielle, 310, rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles (BE).

PCT/EP96/01232 (81) Etats désignés: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, C HU, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LS, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont recues.

- (54) Title: HYDROFLUOROCARBON-CONTAINING COMPOSITIONS AND METHOD FOR REMOVING WATER FROM A SOLID **SURFACE**
- (54) Titre: COMPOSITIONS COMPRENANT UN HYDROFLUOROCARBURE ET PROCEDE D'ELIMINATION D'EAU D'UNE SURFACE SOLIDE

(57) Abstract

Compositions containing a C3-10 hydrofluorocarbon, a cosolvent and a surfactant including at least one imidazoline are useful for removing water from a solid surface.

(57) Abrégé

Compositions comprenant un hydrofluorocarbure en C3-C10, un co-solvant et un agent tensioactif comprenant au moins une imidazoline, utilisables pour éliminer de l'eau d'une surface solide.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

A matrie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
	GE	Géorgie	MX	Mexique
•••	GN	Guinte	NE	Niger
***************************************	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
	HU	Hongrie	NO	Norvège
		Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
		Italie	PL	Pologne
-		*	PT	Portugal
	-	•	RO	Roumanie
=			RU	Fédération de Russie
			SID	Soudan
			SE	Suède
• •	KR		SG	Singapour
			SI	Slovénie
			SK	Slovaquie
			SN	Sénégal
•		-		Swaziland
				Tchad
•				Togo
République tchèque				Tadjikistan
Allemagne			_	Trinité-et-Tobago
Danemark				Ukraine
Estonie		• •		Ouganda
Espagne				Etats-Unis d'Amérique
Finlande	-			Ouzhekistan
France		•		Viet Nam
Gabon	MR	Mauritanie	VN	A SET LATIN
	Danemark Estonie Espagne Finlande France	Autriche Autriche Autriche GE Australie GN Barbade GR Belgique Burkina Faso IE Bulgarie IT Beain JP Brésil KE Bélarus KG Canada KP République centrafricaine Congo Suisse Côte d'Ivoire LI Cameroun LK Chine LR Tchécoslovaquie LT République tchèque Allemagne LV Danemark MC Estonie Espagne Finlande France MN	Autriche Australie Barbade Belgique Burkina Faso Belgique Burkina Faso Bulgarie Benin Brésil Bélarus Befain Brésil Bélarus Belgique Burkina Faso Brésil Belarus Brésil Bélarus Brésil Brés	Autriche Autriche Autriche Autriche Autriche Autriche GR Georgie MX Australie Barbade GR Grèce NL Belgique HU Hogrie NO Burkina Faso IE Brlande IT Bulie PL Befain JP Japon PT Brésll KE Kenya RO Bélarus KG Kirghizistan RU Canada KP République populaire démocratique de Corée SE République centrafricaine Congo KR République centrafricaine Congo KR République de Corée SG Suisse KZ Kazakhstan SI Côte d'Ivoire LI Lichtenstein SK Cameroun LK Sri Lanka SN Chine LR Libéria LT Linunie TD République tchèque LU Luxembourg TG Allemagne LV Lenonie TJ Danemark MC Monaco TT Estonie MB République de Moldova UA Espagne Finlande ML Mali US France MN Mongolie US Mandagascar UG France

PCT/EP96/01232

5

10

15

20

25

30

Compositions comprenant un hydrofluorocarbure et procédé d'élimination d'eau d'une surface solide

La présente invention se rapporte à des compositions à base d'un hydrofluorocarbure et à un procédé d'élimination d'eau d'une surface solide au moyen de ces compositions.

Dans les industries électrique, électronique, optique et mécanique notamment, en particulier au cours de la production de pièces de haute précision, il peut arriver que celles-ci entrent, intentionnellement ou non, en contact avec de l'eau ou de l'humidité. L'eau risque d'adhérer à la surface de ces pièces et de provoquer ensuite certains effets néfastes au cours d'étapes ultérieures de leur mise en oeuvre ou altérer leur qualité. Il est dès lors indispensable, pour de nombreuses pièces de précision, d'être complètement débarrassées de l'eau adhérant à leur surface. Cette opération d'élimination d'eau de la surface peut notamment être réalisée par déplacement de l'eau, au moyen d'un liquide organique dense, non miscible à l'eau et contenant éventuellement un agent tensioactif.

De nombreuses compositions à base d'hydrofluorocarbures pour l'élimination d'eau par déplacement de celle-ci ont déjà été proposées, notamment des compositions à base de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. En particulier, dans la demande de brevet JP-A-05/168805, on décrit des compositions constituées de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, d'un solvant soluble dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et d'un agent tensioactif, sélectionné parmi les sels dérivés d'acides monocarboxyliques aliphatiques gras et de monoamines aliphatiques grasses.

Lorsqu'on utilise ces compositions connues pour éliminer de l'eau d'une surface solide, de très petites gouttelettes d'eau sont néanmoins souvent retenues à la surface. De plus, de telles compositions forment parfois des émulsions avec l'eau, ce qui rend difficile la séparation ultérieure de la composition et de l'eau déplacée. Ces compositions s'épuisent parfois très vite, de sorte qu'après quelques cycles d'utilisation pour l'élimination de l'eau de la surface de pièces, elles perdent toute leur efficacité.

Des compositions qui évitent cet inconvénient comprennent du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane et une imidazoline (demande de brevet français

10

15

20

25

30

35

94.06237). Le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane présente toutefois un potentiel de destruction de l'ozone (ODP) non nul.

Il est cependant exclu de substituer le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane tel quel au 1,1-dichloro-1-fluoroéthane, car les imidazolines sont généralement insolubles dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.

On a maintenant trouvé un moyen de solubiliser les imidazolines dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et, de manière plus générale, dans les hydrofluorocarbures, lesquels présentent un potentiel de destruction de l'ozone nul, permettant ainsi d'obtenir des compositions présentant une bonne aptitude à l'élimination d'eau de surfaces solides, sans présenter les inconvénients sus-mentionnés des compositions connues.

L'invention concerne dès lors des compositions comprenant un hydrofluorocarbure en C3-C10, un co-solvant et un agent tensioactif, ce dernier comprenant au moins une imidazoline.

Par hydrofluorocarbure en C3-C10, on entend désigner les hydrocarbures saturés, aliphatiques ou alicycliques, comprenant de 3 à 10 atomes de carbone, au moins un atome de fluor et au moins un atome d'hydrogène. En particulier, des hydrofluorocarbures utilisables dans les compositions selon l'invention sont les hydrofluoroalcanes de formule générale $C_aH_bF_c$, dans laquelle a est un nombre entier de 3 à 8, b est un nombre entier de 1 à (a+2) et c est un nombre entier de a à (2a+1). Les hydrofluoroalcanes tels que définis ci-dessus, contenant de 4 à 6 atomes de carbone sont préférés. A titre d'exemple, l'hydrofluoroalcane des compositions selon l'invention peut être sélectionné parmi les composés de formule brute $C_4H_5F_5$, $C_4H_4F_6$ et $C_5H_2F_{10}$, comme le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc), le 1,1,1,2,2,4-hexafluorobutane (HFC-356mcf) et le 1,1,1,2,2,3,4,6,6,6-décafluoropentane (HFC-4310mee). Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane convient très bien. Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des mélanges d'hydrofluorocarbures.

Par co-solvant, on entend désigner un composé organique, ou un mélange de plusieurs composés organiques, miscible avec l'hydro-fluorocarbure dans des proportions pondérales de 1:100 à 1:1 et dans lequel l'imidazoline présente une solubilité d'au moins environ 0,002 % en poids.

Des co-solvants utilisables dans les compositions selon l'invention comprennent les alcanes en C5-C10, les cycloalcanes en C5-C10, les alcools en C1-C10 (par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol

10

15

20

25

et le décanol), les cétones en C3-C8 (par exemple l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylbutylcétone et la diéthylcétone), les esters en C2-C8 (par exemple, le formiate de méthyle, le formiate d'éthyle, l'acétate de méthyle et l'acétate d'éthyle), les éthers en C2-C8 (par exemple le diéthyléther, le méthyléthyléther, le tétrahydrofurane et le 1,4-dioxane), les hydrocarbures chlorés en C1-C3 (par exemple le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthylène-trans et le 1,2-dichloroéthylène-cis) et les hydrocarbures chlorofluorés en C2-C4 (par exemple le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane).

Par imidazoline, on entend désigner tout composé organique comprenant une structure

- C

Selon une forme de réalisation préférée des compositions selon l'invention, l'imidazoline répond à la formule

R - C

 $N - CH_2$

(CH₂)_n

Y

dans laquelle R représente une chaîne alkyle ou alcènyle contenant au moins 2 atomes de carbone, Y représente un groupement hydroxyle ou amino et n est un nombre entier au moins égal à 1. Dans cette forme de réalisation préférée des compositions selon l'invention, le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne alkyle ou alcènyle R ne dépasse pas en général 25, de préférence 20. Les imidazolines dans lesquelles R est une chaîne alkyle ou alcènyle comprenant au moins 6, de préférence au moins 10, atomes de carbone sont particulièrement préférées. Tout particulièrement préférées sont les imidazolines dans lesquelles R comprend 11 ou 17 atomes de carbone. Dans cette forme de réalisation préférée des compositions selon l'invention, le nombre entier n ne dépasse pas en général 20, de préférence 12. Les imidazolines dans lesquelles n est égal à 2 sont particulièrement préférées. Les imidazolines dans lesquelles R comprend 11 ou 17 atomes de carbone et n est égal à 2 sont particulièrement avantageuses, particulièrement celles dans lesquelles R comprend 17 atomes de carbone, n est

10

15

20

égal à 2 et Y est un groupement amino.

L'imidazoline utilisée dans les compositions selon l'invention, peut être sous la forme de base libre ou sous la forme de sel mono- ou dicarboxylate. Dans le cas où l'imidazoline est sous la forme de sel mono- ou dicarboxylate, la partie carboxylate est de préférence dérivée d'un acide gras, saturé ou insaturé, contenant de 4 à 22 atomes de carbone. De bons résultats ont été obtenus avec les oléates et les laurates. Selon une forme de réalisation avantageuse des compositions selon l'invention, l'imidazoline est sous la forme de base libre ou sous la forme de sel monocarboxylate.

Des imidazolines utilisables dans cette forme de réalisation des compositions selon l'invention, sont bien connues, et peuvent notamment être synthétisées par réaction, à haute température, d'acides gras, saturés ou insaturés, répondant à la formule RCOOH, avec des éthylènediamines substituées de formule NH₂-CH₂-CH₂-NH-(CH₂)_n-Y. On les trouve également dans le commerce, notamment sous les noms de SERVAMIN KOO 360 et SERVAMIN KOO 330 (vendus par la firme SERVO), de IMIDAZOLINE 18NH, IMIDAZOLINE 18OH, IMIDAZOLINE 12NH et IMIDAZOLINE 12OH (vendus par la firme LAKELAND) et de MIRAMINE HDO (vendu par la firme RHONE-POULENC).

Dans les compositions selon l'invention, la teneur en hydrofluorocarbure est avantageusement au moins égale à 50 %, de préférence au moins égale à 60 %, du poids total de la composition. La teneur en hydrofluorocarbure n'excède pas généralement 97,5 %, de préférence 95 % et de manière particulièrement préférée 90 % du poids total de la composition.

Dans les compositions selon l'invention, la teneur en co-solvant est avantageusement au moins égale à 2 %, de préférence au moins égale à 4 %, et de manière particulièrement préférée au moins égale à 10 %, du poids total de la composition. La teneur en co-solvant n'excède pas généralement 49 %, de préférence 39 % et de manière particulièrement préférée 35 %, du poids total de la composition.

Dans les compositions selon l'invention, la teneur en imidazoline est avantageusement au moins égale à 0,001 %, de préférence au moins égale à 0,01 %, du poids total de la composition. La teneur en imidazoline n'excède pas généralement 5 %, de préférence 1 %, du poids total de la composition.

25

30

35

Les compositions selon l'invention peuvent contenir, en plus de l'hydrofluorocarbure, du co-solvant et de l'agent tensioactif, des additifs permettant d'améliorer les performances des compositions lors de leur utilisation, tels que des stabilisants, des désémulsionnants et/ou des anti-mousses.

5

Dans les compositions de l'invention, l'agent tensioactif peut contenir, en plus de l'imidazoline, un ou plusieurs autres agents tensioactifs.

Les compositions renfermant un azéotrope entre l'hydrofluorocarbure et le co-solvant sont préférées. A titre d'exemples de telles compositions, on peut citer les compositions renfermant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane avec du méthanol, de l'éthanol, du dichlorométhane et/ou du 1,2-dichloro-éthylène-trans.

Les compositions constituées essentiellement de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de 1,2-dichloroéthylène-trans et d'au moins une imidazoline sont particulièrement préférées.

15

20

25

10

Les compositions selon l'invention sont des compositions liquides qui sont particulièrement bien adaptées pour déplacer de l'eau de surfaces solides. Elles satisfont en effet aux critères les plus sévères applicables aux compositions utilisées pour éliminer de l'eau de surfaces solides, par déplacement de celle-ci. Ainsi, elles sont particulièrement efficaces pour déplacer plus de 70 %, généralement au moins 95 %, voire la totalité de l'eau présente sur une surface solide. Le déplacement de l'eau est très rapide. Dans cette application, les compositions selon l'invention présentent l'avantage qu'elles ne forment pas d'émulsion avec l'eau, mais favorisent au contraire la formation de deux phases superposées, dont l'une (la phase inférieure) est constituée essentiellement par la composition selon l'invention dans laquelle un peu d'eau peut éventuellement être dissoute et dont l'autre (la phase supérieure) est constituée essentiellement par l'eau déplacée. Cela permet une séparation ultérieure simple entre l'eau déplacée et la composition. Les compositions selon l'invention présentent l'avantage supplémentaire qu'elles se prêtent à un grand nombre d'utilisations successives, sans que leur constitution subisse une modification sensible. Le co-solvant et l'agent tensioactif ne sont en effet pas extraits significativement des compositions par l'eau qui est déplacée et séparée ultérieurement de cellesci.

35

30

Les compositions selon l'invention conviennent pour le séchage d'une grande variété de matériaux différents. Elles conviennent notamment pour

10

15

20

25

le séchage de pièces ou de matériaux en métal, en verre, en céramique, en pierres précieuses ou en plastique.

L'invention concerne dès lors également un procédé d'élimination d'eau d'une surface solide, qui se caractérise en ce qu'on traite la surface avec une composition selon l'invention.

Pour traiter la surface solide avec la composition selon l'invention, on peut par exemple la soumettre à une pulvérisation, à une aspersion, à un badigeonnage par la composition ou à une immersion dans un bain de la composition. Selon une forme de réalisation préférée du procédé selon l'invention, on traite la surface solide par immersion dans un bain de la composition. Dans ce cas, le bain est, d'une manière particulièrement préférée. à l'ébullition.

Les exemples non limitatifs qui suivent sont donnés à titre d'illustration. Exemple 1

Une composition selon l'invention a été préparée en mélangeant 70 parts en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et 30 parts en poids de 1,2-dichloroéthylène-trans, proportions dans lesquelles ces composés forme un azéotrope, puis en rajoutant 0,2 part en poids d'imidazoline SERVAMIN KOO 330. On a observé que l'imidazoline se dissout quasi totalement dans le mélange azéotropique de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 1,2-dichloroéthylène-trans.

Exemple 2 (comparaison)

On a mélangé 100 parts en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et 0,2 part en poids d'imidazoline SERVAMIN KOO 330. Aucune dissolution de l'imidazoline dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane n'a été observée.

La comparaison des exemples 1 et 2 démontre que l'imidazoline est solubilisée dans les compositions selon l'invention comprenant du 1,2-dichloroéthylène-trans en tant que co-solvant, alors qu'elle est insoluble dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane seul.

15

20

REVENDICATIONS

- 1 Compositions comprenant un hydrofluorocarbure en C3-C10, un cosolvant et un agent tensioactif, ce dernier comprenant au moins une imidazoline.
- 2 Compositions selon la revendication 1, dans lesquelles l'hydro-fluorocarbure est un hydrofluoroalcane de formule générale $C_aH_bF_c$, dans laquelle a est un nombre entier de 3 à 8, b est un nombre entier de 1 à (a+2) et c est un nombre entier de a à (2a+1).
 - 3 Compositions selon la revendication 2, dans lesquelles l'hydrofluoroalcane contient de 4 à 6 atomes de carbone.
 - 4 Compositions selon une quelconque des revendications 1 à 3, dans lesquelles le co-solvant est sélectionné parmi les alcanes en C5-C10, les cycloalcanes en C5-C10, les alcools en C1-C10, les cétones en C3-C8, les esters en C2-C8, les éthers en C2-C8, les hydrocarbures chlorés en C1-C3 et les hydrocarbures chlorofluorés en C2-C4.
 - 5 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lesquelles l'imidazoline répond à la formule

$$N - CH_2$$
 $R - C$
 $N - CH_2$
 $(CH_2)_n$
 Y

dans laquelle R représente une chaîne alkyle ou alcènyle, Y représente un groupement hydroxyle ou amino et n est un nombre entier au moins égal à 1.

- 6 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, contenant, par rapport au poids total de la composition, de 50 à 97,5 % d'hydrofluorocarbure, de 2 à 49 % de co-solvant et de 0,001 à 5 % d'imidazoline.
- 7 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, contenant, par rapport au poids total de la composition, de 60 à 95 %

d'hydrofluorocarbure, de 4 à 39 % de co-solvant et de 0,01 à 1 % d'imidazoline.

- 8 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, constituées essentiellement de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de 1,2-dichloro-éthylène-trans et d'au moins une imidazoline.
- 9 Compositions selon la revendication 8, contenant 70 parts en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, 30 parts en poids de 1,2-dichloroéthylènetrans et 0,2 part en poids d'imidazoline.
- 10 Procédé d'élimination d'eau d'une surface solide, caractérisé en ce qu'on traite la surface avec une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter mai Application No PCI/EP 96/01232

		701/21 3	
A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C11D3/43 B01D12/00 F26B5/	/00 C23G5/028	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national c	lassification and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum & IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by class C11D B01D F26B C23G	fication symbols)	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent	that such documents are included in the field	s searched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data	a base and, where practical, search terms use	d)
ij			
C. DOCUM	IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		<u> </u>
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of t	the relevant passages	Relevant to claim No.
A ⁻	FR,A,2 217 045 (DU PONT) 6 Sep see page 8, line 1 - page 11, claims 1-6,14; table 2	tember 1974 line 38;	1-5,10
Α .	DATABASE WPI Section Ch, Week 9331		1-4,6,10
	Derwent Publications Ltd., Lon Class E19, AN 93-247650 XP002009620 & JP,A,05 168 805 (ASAHI GLAS 2 July 1993		
	cited in the application see abstract		
	 .	-/	,
	,		
X Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent (amily members are lis	ted in annex.
'A' docum	ategories of cited documents : ment defining the general state of the art which is not dered to be of paracular relevance	"T" later document published after the or priority date and not in conflic cited to understand the principle of invention.	t with the application but
filing "L" docum which	nent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	"X" document of particular relevance; cannot be considered novel or ca- involve an inventive step when th "Y" document of particular relevance;	nnot be considered to e document is taken alone the claimed invention
other O, qocmu	on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means tent published prior to the international filing date but	cannot be considered to involve a document is combined with one of ments, such combination being of in the art.	or more other such docu- bylous to a person skilled
later	than the priority date claimed	"A" document member of the same pa	
	e actual completion of the international search	0 6. 08.	
	mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2210 HV Ripswit Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tz. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Grittern, A	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

inter mal Application No PCI/EP 96/01232

(Сопапи	non) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
ategory "	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Miles and the contract of the		
	DATABASE WPI Section Ch, Week 9445 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13. AN 94-365095 XP002009621 & SU,A,1 825 367 (SINTEZPAV SCI PRDN ASSOC) , 30 June 1993 see abstract	1,4,6,10		
١	US,A,4 763 423 (KEMP JR PRESTON B) 16 August 1988 see claims	1,5,10		
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9139 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 91-283994 XP002009622 & JP,A,03 186 305 (TOA GOSEI CHEM IND LTD) , 14 August 1991 see abstract	1,10		
		·		
		,		
	·			
	•			
ĺ				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter onal Application No
PCI/EP 96/01232

Patent document cited in search report	Publication date	Patent memi		Publication date
FR-A-2217045	06-09-74	US-A- AU-B- BE-A- CA-A- CH-A- DE-A- GB-A- JP-A- NL-A-	3903012 463581 6537074 810949 1017218 602154 2407022 1451838 49115984 7402053	02-09-75 14-07-75 31-07-75 29-05-74 13-09-77 31-07-78 03-10-74 06-10-76 06-11-74 16-08-74
US-A-4763423	16-08-88	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCI/EP 96/01232

A. CLASSEI CIB 6	MENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE C11D3/43 B01D12/00 F26B5/00	C23G5/028	
Selon la clas	sofication internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classifica	ation nationale et la CIB	
	NES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
CIB 6	con minimale consultée (système de classification suivi des symboles de C11D B01D F26B C23G	ciasementy	
	oon consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où		
Base de don ublisés)	unées électromique consultée au cours de la recherche internationale (not	m de la base de données, et si cela est	réalisable, termes de recherche
<u> </u>			
C. DOCUM	IENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégone *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication d	es passages pertinents	no. des revendreations vistes
A	FR,A,2 217 045 (DU PONT) 6 Septemb voir page 8, ligne 1 - page 11, li revendications 1-6,14; tableau 2	re 1974 gne 38;	1-5,10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9331 Derwent Publications Ltd., London, Class E19, AN 93-247650 XP002009620		1-4,6,10
	& JP,A,05 168 805 (ASAHI GLASS CO 2 Juillet 1993 cité dans la demande voir abrégé		
-			
X vo	er la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de familles de b	orevets sont indiqués en annexe
*Categorie *A* docum cons *E* docum ou au *L* docum prior autre *O* docum une co	ment définissant l'état général de la technique, non déré comme paraculièrement perbient nent anténeur, mais publié à la date de dépôt international pres cette date ment pouvant jeter un doute sur une revendication de nité ou cité pour déterminer la date de publication d'une estation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquee) ment se référant à une divulgation orale, à un usage, à exposition ou tous autres moyens ment publié avant la date de dépôt international, mais	document ulteneur publié après la date de priorité et n'appartenenant technique pertinent, mais oté pour ou la théorie constituant la base de C. document particulierement pertuner être considérée comme nouvelle oi inventive par rapport au document y' document particulierement pertuner ne peut être considérée comme un lorsque le document est associé à i documents de même nature, cette i pour une personne du mêther documents que fait partie de la mên document que fait partie de la mên	pas a l'etat de la comprendre le principe e l'invention net l'invention revendiquée ne peut u comme impliquant une activité t considéré isolèment ne l'invention revendiquée pliquant une activité inventive un ou pluseurs autres combinaison etant évidente
	rneurement à la date de priorité revendiquée quelle la recherche internationale a été effectivement achèvee	Date d'expédition du présent rappo	
	30 Juillet 1996	_	6. 08. 96
Nom et ad	dresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijsmyk		
	Tel. (- 31-70) 340-2040, Tr. 31 651 epo nl. Fax: (- 31-70) 340-3016	Grittern, A	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derr 's internationale No PCI/EP 96/01232

		96/01232
(smw) D	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	
ategone "	Identification des documents cités, avec, le cas echèant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visites
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9445 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 94-365095 XP002009621 & SU,A,1 825 367 (SINTEZPAV SCI PRDN ASSOC), 30 Juin 1993 voir abrégé	1,4,6,10
A	US,A,4 763 423 (KEMP JR PRESTON B) 16 Août 1988 voir revendications	1,5,10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9139 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 91-283994 XP002009622 & JP,A,03 186 305 (TOA GOSEI CHEM IND LTD) , 14 Août 1991 voir abrêgê	1,10
	•••••	·
	,	·

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der - Internationale No PCI/EP 96/01232

Document brevet cité u rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2217045	06-09-74	AU-B- 6537 BE-A- 810 CA-A- 1017	581 14-07-75 074 31-07-75 1949 29-05-74 1218 13-09-77 154 31-07-78 1022 03-10-74 1838 06-10-76 1984 06-11-74
US-A-4763423	16-08-88	AUCUN	